

SÉRIE A, n° 48

N° D'ORDRE : 55

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

M. PAUL LANGLAIS

INGÉNIEUR-CHIMISTE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES DÉRIVÉS
DE L'ACÉTONE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7^e Juin 1910, devant la Commission d'Examen

MM. HALLER, *Président.*

PERRIN, }
BLAISE, } *Examineurs.*

PARIS

JOUBE ET C^{ie} IMPRIMEURS-ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1910

SÉRIE A, N° 48

N° D'ORDRE : 55

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

M. PAUL LANGLAIS

INGÉNIEUR-CHIMISTE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES DÉRIVÉS
DE L'ACÉTONE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7^e Juin 1910, devant la Commission d'Examen

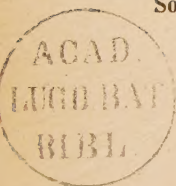
MM. HALLER, *Président.*
PERRIN, } *Examineurs.*
BLAISE, }

PARIS

JOUVE ET C^{ie} IMPRIMEURS-ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1910



UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

DOYEN P. APPELL, *Professeur*. Mécanique rationnelle.

DOYEN HONORAIRE G. DARBOUX, *Professeur*. Géométrie supérieure.

PROFESSEURS } L. TROOST
HONORAIRES } Ch. WOLF.
J. RIBAN.

	LIPPMANN . . .	Physique.
	BOUTY . . .	Physique.
	BOUSSINESQ . .	Phys. mathém. et Calcul des probabilités.
	PICARD . . .	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
	H. POINCARÉ . .	Astronomie mathémat. et mécan. céleste.
	Y. DELAGE . .	Zoologie, anatomie, physiol. comparée.
	G. BONNIER . .	Botanique.
	DASTRE . . .	Physiologie.
	KCENIGS . . .	Mécanique physique et expérimentale.
	VÉLAIN . . .	Géographie physique.
	GOURSAT . . .	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN . . .	Histologie.
	HALLER . . .	Chimie organique.
	JOANNIS . . .	Chimie (Enseignement P. C. N.).
PROFESSEURS	JANET . . .	Physique.
	WALLERANT . .	Minéralogie.
	ANDOYER . . .	Astronomie physique.
	PAINLEVÉ . . .	Mathématiques générales.
	HAUG . . .	Géologie.
	TANNERY . . .	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	RAFFY . . .	Application de l'Analyse à la Géométrie.
	HOUSSAY . . .	Zoologie.
	H. LE CHATELIER	Chimie.
	Gab. BERTRAND	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.	Physique générale.
	CAULLERY . .	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ . .	Chimie appliquée.
	G. URBAIN . .	Chimie.
	BOREL . . .	Théorie des fonctions.
	MARCHIS . .	Aviation.
	N.	Physique.
	N.	Zoologie, anatomie, physiologie comparée
	PUISEUX . . .	Mécanique et astronomie
	LEDUC . . .	Physique.
	MATRUCHOT . .	Botanique.
	MICHEL . . .	Minéralogie.
PROFESSEURS	G. PRUVOT . .	Anatomie comparée.
ADJOINTS.	HÉROUARD . .	Zoologie.
	Léon BERTRAND	Géologie.
	R. PERRIER . .	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	Jean PERRIN . .	Chimie physique.
	MOLLIARD . .	Physiologie végétale.
	COTTON . . .	Physique.

SECRÉTAIRE . A. GUILLET.

A LA MÉMOIRE DE MON REGRETTE MAÎTRE

L. BOUVEAULT

A M. le Professeur A. HALLER

MEMBRE DE L'INSTITUT

Hommage respectueux.

A LA MÉMOIRE
DE MON PÈRE ET DE MA MÈRE

A MON GRAND-PÈRE

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DE

QUELQUES DÉRIVÉS DE L'ACÉTONE

INTRODUCTION

L'acétone a fourni, par condensation avec les produits organiques, une quantité de corps nouveaux, et l'étude des réactions d'ordre général appliquées à ce corps, comme l'oxydation, la réduction, l'action des alcalis, a motivé un certain nombre de travaux.

On n'a pas toujours tiré de certains faits remarquables ou simplement curieux, les conséquences qui en découlent. Ils mettent cependant sur la voie de recherches nouvelles, en nous facilitant l'obtention de matières premières réputées rares ou délicates à manipuler.

La *pinacoline*, par exemple, est encore un composé assez coûteux, si l'on veut s'en procurer une notable quantité.

En effet, la préparation de la *pinacone*, par réduction de l'*acétone* au moyen du sodium (1), sans être délicate, est longue ; les rendements sont de 10 o/o au plus.

La transformation de cette *pinacone* en *pinacoline*, suivant le procédé indiqué par Fittig (2) et employé depuis longtemps par M. Delacre, entre autres, donne des rendements très médiocres.

Bien des chimistes ont certainement hésité, renoncé même à prendre comme base d'un travail de longue haleine la *pinacone* et *a fortiori* la *pinacoline*.

Un travail récent de MM. Couturier et Meunier (3) sur la réduction de l'*acétone* par l'*amalgame de magnésium* a été le point de départ de nos recherches.

Ces auteurs indiquent que, par le traitement qu'ils préconisent, on obtient la *pinacoline* avec un rendement tel qu'il en constitue le meilleur procédé de préparation.

Dernièrement, M. Hollemann (4) modifia le procédé Couturier et Meunier, en faisant simultanément et l'amalgamation par le *bichlorure de mercure*, et l'attaque de cet amalgame par l'*acétone*.

Cette modification, qui nous semble sans grand intérêt ici, vu la si facile et si rapide amalgamation directe

1. Friedel et Silva. *Bull. Soc. Chim.*, t. XIX, p. 289.

2. Fittig. *Ann.*, t. CXIV, p. 56.

3. Couturier et Meunier. *Bull. Soc. Chim.*, 1902, t. I, p. 294, 1905, t. I, p. 454.

4. Hollemann. *Recueil Trav. Ch. Pays-Bas*, t. XXV, p. 206.

du magnésium, ne compense d'ailleurs pas, au point de vue du rendement, le mode défavorable de séparation employé par l'auteur pour l'extraction de la pinacone formée ; à savoir, la distillation sèche d'un corps mélangé à une masse spongieuse.

Au cours de nos recherches M. Bøseken (1) modifia le procédé Hollemann, sans indiquer toutefois les rendements en pinacone.

Sans critiquer en aucune façon le *modus faciendi* de MM. Couturier et Meunier, nous avons cru bon de le reprendre, de le modifier profondément, de façon à en faire un procédé commode, simple, économique pour préparer la pinacone en quantités importantes (nous en avons préparé 15 kilogrammes) et nous avons eu la satisfaction d'obtenir un très bon résultat.

Nous avons été assez heureux, également, de trouver un moyen très pratique pour transformer la pinacone en pinacoline.

En nous plaçant à un point de vue plus théorique, les résultats obtenus nous ont conduit à d'autres recherches qui font plus particulièrement l'objet de cette thèse.

La réaction de l'amalgame de magnésium sur l'acétone est plus complexe qu'on ne serait tenté de le croire à première vue.

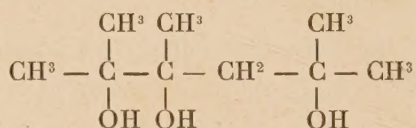
A côté de la pinacone, elle donne naissance à de

1. Bøseken. *Recueil Trav. Pays-Bas*, 1910, t. XXIX, p. 101.

l'oxyde de mésityle, à de l'isophorone et à deux corps inconnus jusqu'ici que MM. Bouveault et Locquin ont reconnu être un triol et un glycol.

La synthèse du triol a été réalisée en condensant l'iodure de méthylmagnésium avec le citramalate de méthyle.

La constitution découlant de sa synthèse est :



Il faut remarquer que, pratiquement, la réduction de l'acétone par l'amalgame de magnésium ne donne pas d'alcool isopropylique, comme il s'en forme dans le cas de la réduction par le sodium. Une recherche très serrée de tous les sous-produits ne nous a décelé que moins de un millième $\frac{1}{(1.000)}$ d'alcool isopropylique du poids de l'acétone employée.

Sans entrer dans une discussion sur le processus de réduction de l'acétone, on peut dire qu'en dehors même de l'agent réducteur, la question du milieu entre certainement en cause et modifie les résultats.

Ce fait se rencontre souvent en chimie.

Nous savons parfaitement que, suivant la nature du milieu, la réduction des dérivés nitrés conduit à des hydroxylamines, des azoxy dérivés, des azoïques, des hydrazoïques, des amines, etc.

Tout récemment, MM. Haller et Bauer (1) ont signalé des faits analogues dans la réduction de certaines cétones non saturées.

Or, jusqu'ici, le mécanisme de la réduction de l'acétone nous est inconnu. Nous n'en percevons en quelque sorte que les termes ultimes.

Il est pourtant bien certain que, dans notre cas, il se forme des produits intermédiaires. Ceux-ci, rendus instables par la nature du milieu dans lequel s'effectue la réaction, sont immédiatement décomposés.

Nous allons montrer que certains dérivés de l'acétone offrent une extrême sensibilité vis-à-vis de quelques réactifs alors que justement ils prennent naissance dans les milieux qui contiennent ces réactifs.

La méthyl. 2.pentanol.2.one.4 ou *alcool diacétonique*, par exemple :

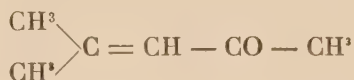


se forme en milieu fortement alcalin, en agitant l'acétone avec une solution concentrée de potasse.

Ce corps stable est susceptible de distiller dans le vide. Mais si on chauffe cet alcool diacétonique avec une trace d'alcali, il est immédiatement transformé en acétone.

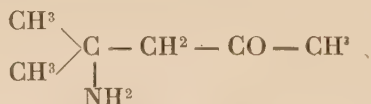
1. Haller et Bauer. Compt. rendus, t. 147, p. 718.

Au contraire, en présence d'une petite quantité d'acide sulfurique, l'alcool diacétonique se décompose en perdant seulement de l'eau et donnant de l'oxyde de mésityle.



Ce fait s'observe également pour les composés azotés de l'acétone.

Parmi ceux-ci, la *diacétone-amine* passe pour instable.



Heintz (1) dit même qu'elle se décompose en oxyde de mésityle et ammoniaque, par distillation dans le vide. Il obtient sa base pure, il est vrai, en décomposant le *sulfate de diacétone-amine* par la potasse et séchant sur de la potasse solide.

Cette instabilité est-elle due à la présence de l'*alkali*? Toujours est-il que nous n'avons pas observé de décomposition, même partielle, avec cette base parfaitement purifiée.

L'ensemble de ces observations a suggéré à notre regretté professeur, M. Bouveault, l'idée d'un travail sur toute une série de dérivés de l'acétone, principalement à partir de l'*oxyde de mésityle*, corps obtenu en grande quantité dans la préparation de la pinacone,

1. Heintz. A., t. CLXXIV, p. 133.

d'où on fait dériver la *diacétone-amine* par fixation d'*ammoniaque* et l'alcool diacétonique par diazotation de cette base.

Ce travail a pour but d'indiquer, d'une façon générale, la route à suivre pour étudier avec fruits quelques composés de l'acétone pouvant chacun conduire pratiquement à une série de corps nouveaux ou difficiles à obtenir jusqu'ici.

Au cours de nos recherches, la mort est venue brusquement frapper notre excellent maître, M. Bouveault. Nous adressons à sa mémoire notre souvenir le plus reconnaissant.

DIVISION DU TRAVAIL

L'étude des procédés de préparation de la *pinacone*, de la *pinacoline* et de l'*acide pivalique* a été l'objet d'un travail fait en collaboration avec M. Richard (1).

Les rendements en *pinacone* ont été de 70 o/o environ. L'*oxyde de mésityle* est un produit secondaire de la réaction de l'amalgame de magnésium sur l'acétone.

Il se forme également de l'*isophorone*, et deux produits de réduction, un *diol* et un *triol* étudiés par MM. Bouveault, Locquin et Levallois.

1. Richard et Langlais. *Bull. Soc. Chim. Communication du 20 avril 1910.*

Parmi les produits secondaires de la préparation de la pinacoline, nous avons signalé la formation d'*acétone*, de *pinacone* inaltérée, d'*oxyde de mésityle* et d'*isophorone*. Pour la première fois, nous avons caractérisé le *mésitylène* parmi ces résidus.

Nous avons enfin donné une préparation nouvelle de l'*acide pivalique*.

Nous avons signalé la formation d'un α oxy-acide (l'*acide triméthyllactique*), dans cette réaction classique d'oxydation des *méthyl-cétones* par l'hypobromite et nous avons montré son origine.

La première partie de cette thèse sera consacrée à l'étude des méthodes qui permettent d'obtenir les dérivés halogénés (chlorés et bromés) de la pinacoline.

Dans la deuxième partie sera donnée une préparation très simple de la *diacétone-amine*.

On étudiera surtout ses dérivés benzoylés et l'acide homohippurique substitué ; on indiquera, dans un second chapitre, une fixation d'hydrogène sur l'oxyde de mésityle par l'élégante méthode de Pahl.

La troisième partie comprendra l'étude de l'action de l'acide cyanhydrique, et des acides chlorydrique et bromhydrique sur l'alcool diacétonique et les curieuses propriétés du nitrite résultant.

Avant d'entrer dans les détails expérimentaux, qu'il nous soit permis d'adresser à M. le professeur Haller, qui a bien voulu nous compter au nombre de ses élèves, l'expression de notre profonde reconnaissance et tous

nos remerciements pour les judicieux conseils qu'il nous a journallement donnés et qui ont été pour une grande part dans l'heureuse issue de ces recherches.

Nous remercions également notre excellent ami, M. F. Levallois, ancien préparateur de M. Bouveault, de l'aide bienveillante qu'il nous a toujours prêtée.

PREMIÈRE PARTIE

DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DE LA PINACOLINE

CHAPITRE PREMIER

DÉRIVÉS BROMÉS

TRIBROMOPINACOLINE

L'action de l'hypobromite de soude sur la pinacoline (1) ne donne pas naissance qu'à de l'acide pivalique et à de l'acide triméthyllactique.

La distillation fractionnée du bromoforme produit dans cette réaction nous a permis de séparer un dérivé de substitution de la pinacoline.

Cette distillation est commencée d'abord à la pression ordinaire (on retrouve ainsi une petite quantité de pinacoline inaltérée), puis dans le vide.

Le *bromoforme* distille de 50 à 60 degrés sous 30 millimètres environ.

De 90 à 100 degrés, sous la même pression, on obtient des cristaux de tétrabromure de carbone (point de fusion : 92 degrés).

1. Richard et Langlais. *Bull. Soc. Chim. Communication* du 20 avril 1910.

Enfin, vers 125 degrés, un corps solide, piquant fortement les yeux, fondant à la chaleur de la main.

Après cristallisation dans la ligroïne bouillante, ce corps se présente sous forme de petits cristaux fondant à 28 degrés. L'analyse a montré que nous avons obtenu la tribromopinacoline.

Dosage de carbone et d'hydrogène

Poids de substance.....	0,3718
Poids de CO ₂	0,2867
Poids de H ₂ O.....	0,0910

Dosage de brome

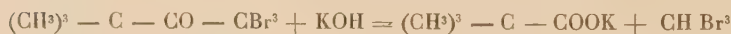
Poids de substance.....	0,1653	
Poids de Ag Br.....	0,278	
Soit	Trouvé	Calculé pour C ⁶ H ⁸ O Br ³
—	—	—
C o/o.....	21,03	21,3
H o/o.....	2,72	2,67
Br o/o.....	71,5	71,2

Denigès (1) a signalé la formation d'une pinacoline tribromée dans l'action de l'hypobromite de soude sur la pinacoline. Il n'a pas donné de détail sur le rendement. L'analyse et les constantes physiques n'ont pas été signalées par cet auteur.

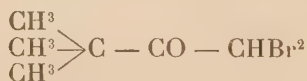
1. Denigès. *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XXIX, p. 598.

Action de la potasse aqueuse sur la tribromopinacoline

Afin de montrer nettement la constitution de cette pinacoline tribromée, on fait chauffer pendant quatre heures au bain de chlorure de calcium, 10 grammes de tribromopinacoline avec une lessive de potasse à 30 o/o. On entraîne le bromoforme formé par un courant de vapeur d'eau. La liqueur alcaline est traitée par l'acide chlorhydrique. L'acide triméthylacétique mis en liberté est à son tour entraîné à la vapeur d'eau. Après distillation dans le vide, il a été caractérisé par son point de fusion (35 degrés). L'équation est la suivante :



DIBROMOPINACALINE



Nous venons de voir que cette *pinacoline tribromée* est très facilement dédoublée en acide pivalique, par action de la potasse. Dès lors, il nous a paru intéressant de chercher une préparation pratique de la tribromopinacoliné, avec bons rendements, par l'action directe de trois molécules de brome sur la pinacoline, de façon à réaliser un mode d'obtention encore plus rapide de l'acide pivalique.

Action du brome sur la pinacoline

20 grammes de pinacoline ($\frac{1}{5}$ de mol.) sont dilués dans 80 grammes de chloroforme et énergiquement refroidis dans la glace. On fait tomber lentement, au moyen d'un tube à brome, 96 grammes ($\frac{3}{5}$ de mol.) de Br également dilué dans le chloroforme.

La réaction est très énergique; l'acide bromhydrique se dégage en assez grande quantité.

On laisse reposer une nuit.

Ce mélange est ensuite versé dans un excès d'eau pour dissoudre l'acide bromhydrique.

L'huile surnageante est alors séchée rapidement sur du carbonate de potasse. Par distillation fractionnée, on sépare d'abord, à la pression ordinaire, le chloroforme qui passe vers 60-65 degrés.

Puis on fait le vide, et le corps bromé distille à point fixe : 103 degrés sous 18 millimètres.

Ce composé n'est pas celui cherché, car la tribromopinacoline bout à 120 degrés sous 15 millimètres.

Ce nouveau dérivé se prend en masse dans le ballon à distiller.

Après cristallisation dans la ligroïne bouillante, le point de fusion de ce corps s'élève à 75-76 degrés, soit 47 degrés plus haut que le point de fusion du dérivé tribromé.

Ce composé se présente sous la forme d'un corps blanc, cristallin, insoluble dans l'eau et dans la ligroïne froide, peu soluble dans l'alcool, plus soluble dans le benzène, l'acétone, le sulfure de carbone et le chloroforme.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

Dosage de carbone et d'hydrogène :

Poids de substance.....	0,4028
Poids de CO ²	0,411
Poids de H ² O.....	0,1449

Dosage de brome :

Poids de substance.....	0,2313	
Poids de AgBr.....	0,3372	
Soit	Trouvé	Calculé p. C ⁶ H ¹⁰ OBr ²
—	—	—
C pour 100	27,83	27,9
H pour 100	3,99	3,87
Soit	Trouvé	Calculé
—	—	—
Br pour 100	62,09	62,01

Nous avons également procédé à la cryoscopie de ce corps dans le benzène.

Cryoscopie :

Poids de substance.....	0,5107	
Poids de benzène.....	29,405	
Abaiss. du point de congélation.	0,35	
Poids moléculaire.....	257,9	
Soit	Trouvé	Calculé p. C ⁶ H ¹⁰ OBr ²
	—	—
	257,9	258

On conclut des diverses analyses effectuées que ce corps n'est pas le dérivé tribromé, mais la dibromopinacoline signalée par Wittorf (1) et par Scholl (2) (Action du brome sur la pinacoline nitrimine).

**Action de la poudre de zinc et de l'alcool
sur la dibromopinacoline**

La dibromopinacoline (10 grammes) est chauffée pendant deux heures au bain-marie, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, avec son poids de poudre de zinc et 100 centimètres cubes d'alcool. On distille l'alcool au bain de sel. Le résidu, épuisé plusieurs fois à l'éther, ne fournit après départ de celui-ci, qu'une très petite quantité de pinacoline. Il est très difficile de séparer l'alcool, de la pinacoline; aussi, pour caractériser cette cétone, avons-nous chauffé la solution alcoolique, récupérée, avec le réactif de Crismer (*chlorhydrate d'hydroxylamine* et oxyde de zinc), pour en préparer l'oxime. On filtre pour éliminer l'oxyde de zinc, on chasse l'alcool dans le vide, on étend d'eau le résidu, et extrait le tout à l'éther. La solution éthérée est lavée à l'ammoniaque.

Après départ de l'éther cette oxime se solidifie. On la fait recristalliser dans un mélange hydroalcoolique. Elle

1. Wittorf. *C. Cent. Blatt*, 1900, t. II, p. 29.

2. Scholl. *L. Ann.*, t. 338, p. 1 à 36.

fond alors à 75 degrés. Elle est identique à celle obtenue par Janny (1) et Couturier (2) en partant de la pinacoline.

**Action de l'hypobromite de soude
sur la dibromopinacoline**

L'hypobromite de soude réagissant sur la dibromopinacoline fournit l'acide triméthylacétique. Les proportions employées sont les suivantes :

Soude en plaques.....	8 grammes
Eau.....	120 »
Brome	14 »

On dissout la soude anhydre dans l'eau et l'on verse lentement le brome dans la liqueur refroidie à 0 degré, tout en agitant le ballon.

Puis on ajoute 10 grammes de dibromopinacoline.

Au bout de quelques temps d'agitation, la solution jaune d'hypobromite se décolore, en même temps qu'il se produit du bromoforme.

Ce dernier corps se rassemble au fond du vase. Pour le séparer de la solution, on peut épuiser à l'éther ; mais dans notre cas, il est avantageux d'entraîner ce bromoforme par un courant de vapeur d'eau.

La liqueur restant dans le ballon est traitée par

1. Janny. *Ber.*, 15, p. 2780.

2. Couturier. *Ann.* [6], 26, p. 456.

quelques gouttes de bisulfite de soude afin de détruire le bromate de soude formé.

On acidifie nettement par l'acide chlorhydrique. Une couche huileuse surnage le liquide ; elle se solidifie après refroidissement. C'est l'*acide triméthylacétique*. Il est entraîné par un courant de vapeur d'eau, et extrait à l'éther des eaux distillées. Il a été caractérisé par son point d'ébullition (70 degrés sous 14 mm.) et son point de fusion (35 degrés).

Quant au bromoforme entraîné, il est rectifié dans le vide et distille de 56 à 58 degrés sous 33 millimètres. Une deuxième portion distille vers 125 degrés sous la même pression. Cette fraction a été identifiée avec la *tribromopinacoline*. Elle fond à 28 degrés.

Une ébullition prolongée avec la potasse aqueuse scinde cette tribromopinacoline en acide pivalique et bromoforme.

Ces différentes réactions nous fixent sur la constitution du dérivé dibromé.

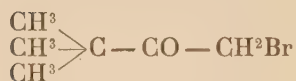
Il répond à la formule $(\text{CH}^3)_3 \text{C} - \text{CO} - \text{CHBr}^2$.

Ce corps résulte dès lors de l'action de deux molécules de brome sur la pinacoline.

Une nouvelle molécule de brome ne réagit pas sur la dibromopinacoline.

Possédant la dibromo et la tribromopinacoline nous avons cherché à préparer le dérivé monohalogéné par l'action d'une seule molécule de brome sur la pinacoline.

Monobromopinacoline



Dix grammes de pinacoline sont dilués dans 30 grammes de chloroforme. Le mélange refroidi est additionné, par petites portions, de 16 grammes de brome.

Quand tout le brome est ajouté, on précipite par l'eau, et on lave la couche supérieure avec une solution de soude très diluée puis avec de l'eau. Le chloroforme est séparé par distillation à la pression ordinaire ; on procède à la rectification du résidu dans le vide.

La monobromopinacoline bout à 53 degrés sous 10 millimètres ; on la sépare donc très facilement du dérivé dibromé qui prend aussi naissance. Le rendement n'est en effet que de 60 o/o environ.

On ne peut empêcher la formation du dérivé dibromé ; on retrouve également dans les premières portions de la pinacoline inaltérée. Ce dérivé monobromé est un liquide piquant fortement les yeux en provoquant les larmes.

L'action du brome, en quantité calculée, ou même en excès le transforme en dibromopinacoline

Analyse

Poids de subst.	0,369
Poids de CO ²	0,549
Poids de H ² O.	0,2046

Dosage de brome

Poids de substance..... 0,212

Poids de Ag Br..... 0,223

Soit :

	Trouvé	Calculé p. $C^6H^{14}OB^2$
C pour cent	40,5	40,22
H pour cent	6,16	6,14
Br pour cent	44,79	44,6

Densité de la monobromopinacoline à 0°

Poids du liquide remplissant le picnomètre... à 0° 1,5185

Poids du même volume d'eau..... à 0° 1,0516

Densité à 0° D $\frac{1,5185}{1,0516}$ 1,4439

En résumé :

Il existe trois dérivés bromés de la pinacoline. Le dérivé monohalogéné est liquide : il bout à 73 degrés sous 10 millimètres. Le dérivé dibromé fond à 76 degrés et bout à 103 degrés sous 18 millimètres.

Ces deux corps s'obtiennent par action directe d'une et de deux molécules de brome sur la pinacoline. La tribromopinacoline s'obtient par l'action de trois molécules de brome sur la pinacoline en solution alcaline. Son point d'ébullition (120 degrés sous 20 millimètres) est supérieur à celui du dérivé dibromé ; par contre, ce dérivé tribromé fond beaucoup plus bas (28 degrés).

CHAPITRE II

DÉRIVÉS CHLORÉS

Le chlore réagissant sur la pinacoline ne donne pas, comme c'est le cas pour le brome, les trois dérivés halogénés.

Nous n'avons pas pu obtenir le dérivé monochloré.

L'action d'une seule molécule de chlore sur la pinacoline est incomplète.

On obtient une petite quantité d'un corps cristallisé qui bout à 70 degrés sous 11 millimètres et fond à 58 degrés. Ce corps a été identifié avec la dichloro-pinacoline signalée par Fittig (1) et Wittorf (2).

Nous l'avons alors préparé, avec un rendement théorique, en traitant la pinacoline, diluée dans le chloroforme et énergiquement refroidie, par deux molécules de chlore.

L'hypochlorite réagit comme l'hypobromite, sur la pinacoline. M. Bøseken a montré cette année que cette action donne l'acide pivalique avec des rendements de 74 o/o.

Nous n'avons jamais obtenu, avec l'hypochlorite, d'aussi bons rendements qu'en employant l'hypobromite.

1. Fittig: *Ann.* t. CXIV, p. 60.

2. Wittorf. *Cent. Blatt.*, 1900, t. II, p. 29.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

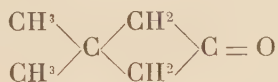
ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR L'OXYDE DE MÉSITYLE. — DIACÉTONE-AMINE ET SES DÉRIVÉS

L'*oxyde de méesityle* se combine à l'ammoniaque pour donner la *diacétone-amine*.

Découvert par Kane (1) dans les produits de la condensation de l'*acétone* par les alcalis, l'oxyde de méesityle fut d'abord le sujet de nombreuses recherches, relatives à sa constitution.

Fittig (2) et plusieurs autres chimistes signalèrent la formation de ce composé par l'action des acides tels que l'acide sulfurique ou chlorhydrique sur l'acétone.

Baeyer attribua à l'oxyde de méesityle la formule suivante :

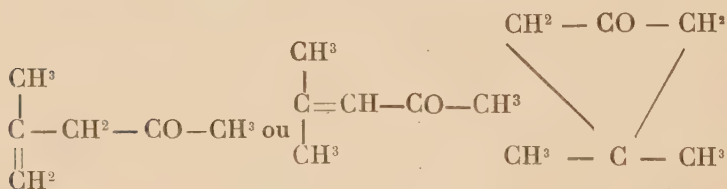


1. Kane P. 44, p. 475.

2. Fittig. *Ann.* 110, p. 32.

L'étude de ce corps fut reprise par Heintz (1).

En décomposant par la chaleur le chlorhydrate de diacétone-amine (obtenue par action de l'ammoniaque sur l'acétone), Heintz remarqua la formation d'oxyde de mésityle. D'après ce mode d'obtention, il en déduisit comme possibles, les formules de structure suivantes :



Enfin Pinner en établit la véritable constitution (2).

La *diacétone amine* donna également lieu à beaucoup de recherches. Stædeler (3) en étudiant l'action de l'ammoniaque sur l'acétone obtint une base qu'il appela *acétonine*.

Ces faits furent confirmés par Mulder (4) mais Fittig (5) ne put reproduire ces expériences.

D'après Vincent (6), l'acétone fournirait de la *méthylamine* et de l'*aldéhyde* par action de l'ammoniaque.

Enfin Heintz (7) reprit complètement l'étude de ce

1. Heintz. *Ann. de Chim. and. Pharm.*, t. CLXXV, p. 252.

2. Pinner. *Deut. ch. Gesell.*, t. XXV, p. 576.

3. Stædeler. A 111, p. 305.

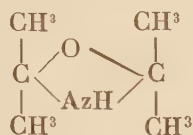
4. Mulder. *J. für prat. ch.*, 101, p. 404.

5. Fittig. A 110, p. 19.

6. Vincent. *Journal de pharm.*, 18, p. 449.

7. Heintz. *Ann.*, t. CLXXIV, p. 252.

dérivé et démontra que l'assertion de Vincent était erronée. Dans l'action du gaz ammoniac sur l'acétone Heintz observa la formation de trois bases, dont la diacétone-amine. Il attribua tout d'abord à cette dernière, la formule :



II. — Préparation de la diacétone-amine

Heintz, après avoir fait agir l'ammoniaque sur l'acétone remplaça celle ci par l'oxyde de mésityle. Cet auteur sépare la base en la neutralisant par l'acide oxalique ou chlorhydrique.

Le sel bien recristallisé, traité par la quantité correspondante de potasse, abandonne alors la base libre.

Modifiant ces données, voici comment nous avons réussi à préparer une assez grande quantité de diacétone-amine.

On agite pendant deux ou trois jours un volume égal d'oxyde de mésityle et d'une solution aqueuse concentrée d'ammoniaque.

Ces deux liquides ne se mélangent pas.

Au bout de deux ou trois jours d'agitation, les deux couches se sont mélangées, ce qui indique la fin de la réaction.

On se trouve en présence d'un mélange de diacétone-amine d'eau et d'ammoniaque.

Distillée à la pression ordinaire, la diacétone-amine se décompose en oxyde de mésityle et ammoniaque.

Mais dans le vide nous avons distillé très facilement cette base.

On chasse d'abord sous pression réduite le gaz ammoniac non combiné, puis l'eau.

La diacétone-amine distille vers 61 degrés sous 14 millimètres. Les rendements sont très bons. On retrouve dans les eaux distillées une petite quantité de cette amine; il faut procéder à une deuxième rectification de ces eaux.

La diacétone-amine s'altère à l'air. Elle doit être conservée, dans des flacons bien bouchés, à l'abri de la lumière.

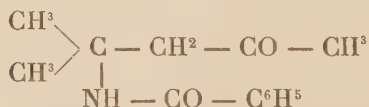
Au bout de quelques mois, elle rougit et se transforme partiellement en triacétone-amine.

La diacétone-amine est très soluble dans l'eau.

L'introduction de ce liquide y produit un échauffement notable. Elle possède une odeur rappelant celle des amines.

Benzoyldiacétone-amine

Benzoylamino 2. methyl 2. pentanone 4.



Ce corps, qui se prépare avec un rendement excellent

nous a servi à la préparation d'un acide homohippurique diméthylé.

115 grammes de diacétone-amine sont dissous dans 200 centimètres cubes d'eau. Ce mélange une fois refroidi est additionné de 400 centimètres cubes d'une lessive de soude à 10 o/o. On introduit ensuite par petites portions, tout en continuant de refroidir, 140 grammes de chlorure de benzoyle.

Le dérivé cristallise aussitôt au sein de la masse. On l'essore, et le lave à l'eau distillée.

Le produit, obtenu avec un rendement intégral, est purifié par cristallisation, soit dans un mélange hydro-alcoolique bouillant, soit dans la ligroïne; il se présente sous la forme de petites paillettes très brillantes fondant à 99 degrés. Ce dérivé est susceptible de distiller dans le vide. Il bout à 190 degrés sous 10 millimètres.

Insoluble dans la ligroïne froide, assez soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'acétone, l'alcool méthylique, le chloroforme et le benzène.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Poids de substance.....	0,167
Poids de Co^2	0,4345
Poids de H^2O	0,1195

Dosage d'azote

Poids de substance.....	0,190
Volume d'Azote.....	11 cmc. 1
Température.....	19 degrés.
Hauteur barométrique à 19 degrés.	763.

Soit	Trouvé	Calculé $C^{13}H^{17}O^2N$
C pour 100.....	70,96	71,2
H pour 100	7,95	7,7
N pour 100.....	6,69	6,4

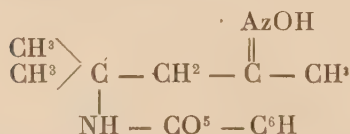
Semi-carbazone. — La benzoylamino 2. méthyl 2, pentanone 4, possédant une fonction cétone doit donner avec la semi-carbazide, une semi-carbazone. On dissout la semi-carbazide dans l'acide acétique, et on ajoute la quantité équimoléculaire de la cétone.

On précipite par l'eau la semi-carbazone formée et on la fait cristalliser dans un mélange hydro-alcoolique bouillant. Cette substance fond à 204 degrés. Insoluble dans la ligroïne, elle est peu soluble dans le chloroforme et l'acétone, plus soluble dans l'alcool méthylique.

Analyse : Dosage d'Azote

Poids de substance.....	0,1805
Volume d'azote	18,6
Température	20 degrés
Hauteur barométrique à 19 degrés.	762
	Trouvé Calculé $C^{14}H^{20}Az^4O^2$
Azote pour 100.....	11,7 11,6

Benzoyldiacétone-amine-oxime



Ce corps s'obtient aisément en chauffant dans un ballon de 250 centimètres cubes, muni d'un réfrigérant à reflux, un mélange de :

22 grammes de benzoyldiacétone-amine.
10,4 grammes de chlorhydrate d'hydroxylamine.
10,4 grammes de carbonate de potasse.

Le chlorhydrate d'hydroxylamine est dissous préalablement dans le minimum d'eau, ainsi que le carbonate de potasse ; puis on mélange les deux solutions. Le dérivé cétonique est introduit ensuite et on ajoute de l'alcool jusqu'à complète dissolution.

Après trois heures d'ébullition, il s'est formé une couche huileuse, qui est décantée.

Elle cristallise bientôt, on l'essore. On la purifie par une nouvelle cristallisation dans l'eau, ou mieux dans l'alcool bouillant.

Elle se présente sous forme de petites aiguilles fondant à 140 degrés. Les cristaux sont insolubles dans l'eau et la ligroïne froide, peu solubles dans la benzine et le sulfure de carbone, plus solubles dans l'alcool méthylique, l'alcool et le chloroforme.

L'analyse a donné comme résultats :

Dosage de carbone et d'hydrogène

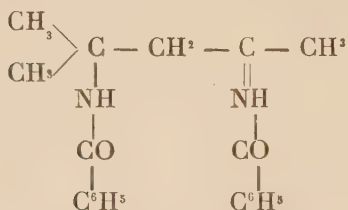
Poids de substance	0,181
Poids de CO ²	0,440
Poids de H ² O.....	0,122

Dosage d'azote

Poids de substance.....	0,171
Volume d'azote.....	18 cmc.
Température.....	17 degrés
Hauteur barométrique à 19 deg....	747,5

Soit	Trouvé	Calculé p. C ¹³ H ¹⁸ O ² N
C pour 100	66,3	66,6
H pour 100	7,49	7,35
N pour 100	11,95	11,95

Dibenzoyldiacétone-amine-oxime



Kohn (1) en traitant l'oxime de la diacétone-amine par le chlorure de benzoyle a obtenu un dérivé dibenzoylé résultant de la fixation de deux molécules de chlorure, l'une sur la fonction amine, l'autre sur la fonction oxime.

Possédant la monobenzoyldiacétone-amine, nous avons obtenu ce même dérivé dibenzoylé en traitant l'oxime de la benzoyldiacétone-amine par une seule molécule de chlorure de benzoyle.

Le dérivé obtenu fond à 121-122 degrés. Le point de fusion est exactement le même que celui donné par Kohn.

Ce corps est insoluble dans la ligroïne, soluble dans le chloroforme, le benzène et le sulfure de carbone.

1. Kohn. *Ber.*, t. XXXIV, p. 792, t. XXIII, p. 6.

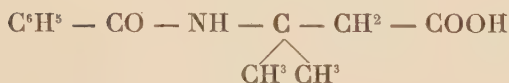
Dosage de carbone et d'hydrogène

Poids de substance.....	0,1605
Poids de CO ²	0,417
Poids de HO.....	0,095

Soit	Trouvé	Calculé p. C ²⁰ H ²² O ³ N ²
—	—	—
C pour 100	70,8	71,0
H pour 100.....	6,61	6,5

Acide β benzoylaminoisovalérique

Acide diméthylhomohippurique



Cet acide est obtenu par l'action de l'hypobromite de soude sur la benzoyldiacétone-amine.

On prépare une solution d'hypobromite en ajoutant 80 grammes de brome à 560 grammes d'une lessive de soude à 10 o/o refroidie dans la glace.

Quand tout le brome est dissous on introduit 30 gr. de benzoyldiacétone-amine cristallisée.

Le mélange est agité pendant vingt-quatre heures environ.

Au bout de ce temps la liqueur jaune d'hypobromite est décolorée et le dépôt cristallin du corps initial est remplacé par une couche dense de bromoforme qui se rassemble au fond du récipient.

Le bromoforme est extrait à l'éther ou, mieux,

entraîné à la vapeur d'eau en chauffant le contenu du ballon au bain de chlorure de calcium ; ceci a pour avantage de concentrer la solution. Après refroidissement la liqueur est traitée par quelques gouttes de bisulfite de soude pour décomposer le bromate formé.

La solution est épuisée plusieurs fois à l'éther après acidification par l'acide chlorhydrique.

L'éther est chassé au bain-marie et le résidu cristallise bientôt. Les rendements sont de 75 à 80 o/o du rendement théorique. Le point de fusion est de 142-143 degrés. Petites paillettes blanches, peu solubles dans l'eau froide et la ligroïne, le chloroforme et la benzine, plus solubles dans l'alcool méthylique et le sulfure de carbone.

L'analyse a donné les résultats suivants :

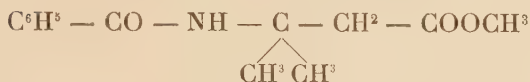
Poids de substance.....	0,1450
Poids de CO ²	0,344
Poids de H ² O	0,094

Dosage d'azote

Poids de substance	0,200
Volume d'azote..	11 cmc. 75
Température.....	21,5
Hauteur barométrique à 21 degr..	750 m/m

Soit	Trouvé	Calculé p. C ¹² H ¹⁵ O ³ N
—	—	—
C pour 100	64,7	65,2
H pour 100.	7,2	6,8
Az pour 100	6,53	6,30

β benzoylaminoisovalérianate de méthyle



L'éthérification de l'acide est effectuée au moyen de l'alcool méthylique et de l'acide sulfurique concentré. 10 grammes d'acide sont dissous dans 10 grammes d'alcool méthylique absolu et 5 grammes d'acide sulfurique.

On chauffe pendant deux heures ce mélange au bain-marie, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, puis on précipite par l'eau froide et on reprend par l'éther sulfurique.

Après avoir chassé celui-ci, on distille dans le vide. Le β benzoylaminoisovalérianate de méthyle bout à 202 degrés sous 19 millimètres. Il cristallise par refroidissement après cette distillation. Il est insoluble dans l'eau froide, très peu soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool, le chloroforme, le sulfure de carbone, la ligroïne, le benzène et l'acétone.

Purifié par cristallisation dans un mélange d'eau et d'alcool porté à l'ébullition, il se présente sous forme d'aiguilles soyeuses fondant à 60 degrés.

L'analyse nous a donné les résultats ci-dessous :

Poids de substance	0,209
Poids de Co ²	0,1381
Poids de H ² O	0,5095

dibenzoylé, corps bien cristallisé qui n'a pas encore été décrit.

Une molécule de diamine (32 gr. 4) est dissoute dans l'eau. On ajoute une solution de soude à 10 o/o ; puis en refroidissant sous un jet d'eau froide, on verse 14 grammes de chlorure de benzoyle. A chaque addition du réactif, il se produit un abondant précipité. Onessore et on procède à une deuxième cristallisation au sein de la ligroïne bouillante.

Ce dérivé est insoluble dans la ligroïne froide, le chloroforme et le sulfure de carbone, peu soluble dans l'alcool, plus soluble dans l'acétone.

Point de fusion : 153 degrés.

Dosage de carbone et d'hydrogène

Poids de substance.....	0,208
Poids de CO ²	0,5625
Poids de H ² O.....	0,1475

Dosage d'azote

Poids de substance.....	0,2233
Volume d'azote.....	17 cmc. 2
Température.....	19°
Hauteur barométrique ...	754 mm. à 22

Soit	Trouvé	Cal. P C ²⁰ H ²⁴ N ² O ²
—	—	—
C pour 100.....	73,75	74,1
H pour 100	7,7	7,4
N pour 100.....	8,71	8,60

Action du chlorure d'acétyle sur la diacétone-amine

Nous avons voulu préparer, parallèlement au dérivé benzoylé, un dérivé acétylé de la diacétoneamine.

On dissout 11 gr. 5 de cette base dans 30 centimètres cubes d'eau, et l'on maintient le mélange à basse température, dans la glace.

On introduit goutte à goutte 8 grammes de chlorure d'acétyle. Il se produit un assez grand dégagement de chaleur.

On traite par un excès d'eau, et on extrait à l'éther.

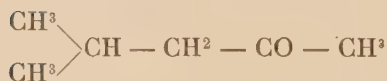
Le liquide restant dans le ballon après le départ de l'éther, est distillé.

Il bout vers 128-130 degrés. Il ne s'est pas formé de dérivé acétylé, on obtient de l'oxyde de méthyle. La diacétoneamine est donc plus sensible à l'action du chlorure d'acétyle qui agit comme les déshydrants.

CHAPITRE II

FIXATION D'HYDROGÈNE SUR L'OXYDE DE MÉSITYLE

Méthylisobutylcétone



Nous avons appliqué la méthode d'hydrogénation indiquée tout récemment par M. Pahl (1).

1. Pahl. *Berichte* Année 1908 (avril ou mai).

L'oxyde de mésityle a été transformé ainsi avec un rendement excellent en méthylisobutylcétone. Celle-ci est connue depuis longtemps.

Le procédé de préparation que nous indiquons donne des rendements de 90 à 95 o/o.

Voici comment on opère.

100 grammes d'oxyde de mésityle sont additionnés de 50 centimètres cubes d'une solution de *chlorure de palladium* à 1 o/o (solution A.).

On dissout d'autre part 3 à 4 grammes de gomme arabique dans le minimum d'eau chaude (solution B). On réunit les solutions A et B, qui ne se mélangent pas.

On ajoute alors de l'alcool jusqu'à ce que les deux liquides ne forment plus qu'une couche.

Le mélange est introduit dans des vases résistants et soumis à une pression de 1 atmosphère d'hydrogène. On agite pendant quelque temps les flacons : un vide partiel succède à la pression. On remplit de nouveau d'hydrogène et on continue ainsi jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'absorption.

A ce moment, il s'est formé deux couches.

Celle qui surnage est décantée et lavée plusieurs fois à l'eau pour enlever l'alcool.

On combine alors cette cétone avec son volume de bisulfite de soude.

La combinaison bisulfitique est essorée et lavée à l'éther.

On décompose par le carbonate de soude, et entraîne

à la vapeur d'eau la méthylisobutylcétone régénérée.

Elle bout à 115 degrés. C'est un liquide d'une odeur pénétrante. Insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et l'alcool. Densité = 0,8195.

Analyse

Poids de subst.....	0,207	
Poids de CO ²	0,545	
Poids de H ² O.....	0,229	
Soit	Trouvé	Calculé
C pour 100.....	71,80	72
H pour 100.....	12,29	12

Semi-Carbazone. — Nous avons complété l'identification de la méthylisobutylcétone en préparant sa semi-carbazone qui est connue (1).

Le point de fusion (133 degrés) que nous avons trouvé correspond bien avec celui décrit dans la littérature chimique.

Diméthylisobutylcarbinol

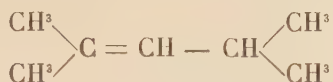


Cet alcool a déjà été signalé par Pawlow (2), qui le prépara en traitant par le zinc méthyle, le chlorure

1. Grignard. *Ann. Phys. et Chim.*, t. 27, 1902, p. 572.

2. Pawlow, *L. Ann.* t. 173, p. 192.

d'isovaléryle. Markownikow (1) le forme en unissant l'acide iodhydrique au pseudo heptylène



et saponifiant l'iodure par l'oxyde d'argent. Nous l'avons obtenu par un tout autre procédé.

La méthylisobutylcétone traitée par la réaction de M. Grignard nous a permis de préparer cet alcool avec un rendement atteignant 80 pour cent.

L'iodure de méthylmagnésium est produit par action de 42 gr. 6 d'iodure de méthyle dissous dans l'éther, réagissant sur 6 grammes de magnésium. On ajoute par petites portions 20 grammes de cétone et on chauffe pendant une heure.

Après refroidissement, le composé magnésien est décomposé par l'eau. La magnésie est dissoute dans l'acide sulfurique à 20 o/o.

L'éther est chassé au bain-marie. Le diméthylisobutyl carbinol bout à 130 degrés.

Densité à 0 degrés.

Poids du liquide remplissant le picnomètre à 0° = 0,968

Poids du même volume d'eau à 0° = 1,0516.

$$D \frac{4}{0} = 0,9025$$

1. Markownikow. *Zeitschrift für Ch.*, 1871, p. 269.

TROISIÈME PARTIE

ALCOOL DIACÉTONIQUE

(Méthyl 2-pentanol 2-one 4.)

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION

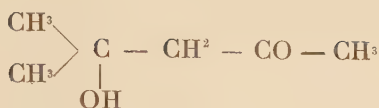
Un autre corps dérivant de l'oxyde de mésityle par fixation d'une molécule d'eau sur la fonction éthylénique fut étudié par Heintz (1), nous voulons parler de l'*alcool diacétonique*.

Par l'action d'une solution aqueuse de potasse sur l'acétone, cet auteur remarqua qu'à côté de l'oxyde de mésityle il se forme un corps plus riche en oxygène et paraissant avoir un point d'ébullition moins élevé. Il pensa avoir affaire à un polymère de l'acétone, ce corps possédant la même composition centésimale (2).

Deux ans plus tard en traitant la diacétone amine par le nitrite de potassium, il identifia le corps obtenu avec celui qui se formait dans l'action de la potasse sur l'acétone. Il le considéra comme un alcool tertiaire et lui donna la formule.

1. Heintz, *Ann. der Ch. und Ph.*, t. CLXIX, p. 144.

2. Heintz, *Idem*, t. CLXXVIII, p. 342.



Nous avons préparé ce corps en agitant une solution de potasse à 30 o/o (densité 1,25 à 1,30) avec son volume d'acétone.

Ces deux liquides ne se mélangent pas.

Au bout de trois jours d'agitation, on décante la couche supérieure, constituée par l'acétone qui a dissous l'alcool diacétonique formé.

Pour séparer ces deux corps, on les rectifie à l'aide d'une puissante colonne (1).

Afin d'éviter la décomposition de cet alcool diacétonique, décomposition qui se produit à chaud, en milieu alcalin, il est très important de rendre la solution acétonique légèrement acide par addition de quelques gouttes d'acide acétique.

On effectue trois fractionnements :

a) De 56 à 65 degrés, on recueille l'acétone humide. Elle est de nouveau agitée avec la solution de potasse, qui peut servir un très grand nombre de fois. L'opération est donc continue.

b) Vers 50 degrés environ sous une pression de 80 millimètres l'eau distillée, entraînant une petite quantité d'alcool diacétonique. Cette portion est saturée de carbonate de potassium ou mieux de sulfate d'ammo-

1. Nous nous sommes servis avantageusement pour toutes les distillations fractionnées des appareils de M. H. Vigreux (Voir *Bull. Soc. Chim.*, 3^e sér., 1904, t. XXXI.).

niaque. L'introduction d'un de ces sels détermine la production de deux couches ; celle qui surnage est de l'alcool diacétonique ; on acidifie légèrement et ajoute à la troisième fraction c.

c) A 70 degrés sous un vide de 19 millimètres passe l'alcool diacétonique.

C'est un liquide incolore, peu odorant, très soluble dans l'eau, soluble dans l'éther et l'alcool.

Chauffé en présence d'une trace de potasse, il se décompose en acétone.

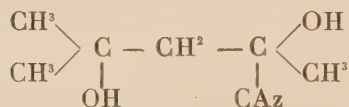
L'alcool diacétonique, distillé en milieu sulfurique se transforme, par perte d'eau en oxyde de mésityle.

Densité à 25 degrés : 0,9306.

CHAPITRE II

ACTION DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE SUR L'ALCOOL DIACÉTONIQUE

Dimethyl-2-4-pentanediol-2-4-nitrile



L'acide cyanhydrique anhydre ne se combine pas directement avec l'alcool diacétonique. Après quelques essais peu satisfaisants, nous avons réalisé cette condensation avec un très bon rendement, en additionnant le

mélange de quelques gouttes d'une base tertiaire, la *triméthylamine* par exemple.

Mode opératoire. — L'acide cyanhydrique est préparé d'après la méthode de M. Gautier.

Il doit être parfaitement sec.

L'alcool diacétonique doit aussi être soigneusement desséché sur le sulfate de soude anhydre, après avoir subi une rectification minutieuse.

La moindre trace d'eau diminue considérablement les rendements.

Dans une bouteille, à parois solides, on mélange :

116 grammes d'alcool diacétonique (1 mol.)

27 grammes d'acide cyanhydrique (1 mol.).

On ajoute 3 ou 4 gouttes de *triméthylamine*.

L'addition de ce corps produit immédiatement un échauffement de toute la masse, et la température se maintient à 40 degrés, pendant une demi-heure environ.

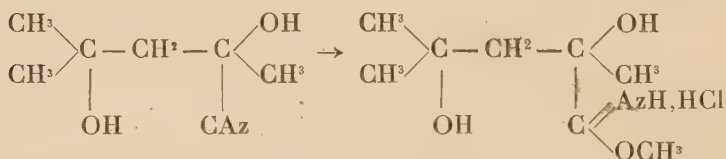
On laisse en contact pendant une nuit.

Le lendemain, le liquide a pris une consistance sirupeuse.

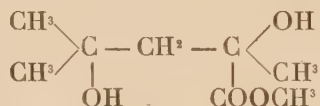
L'impossibilité de distiller ce nitrile dans le vide ne nous a pas permis d'en faire une analyse exacte, mais nous sommes néanmoins certain de la formation de ce corps, ainsi qu'il résultera des expériences qui vont suivre.

Possédant ce nitrile et ne pouvant en faire l'analyse, nous avons essayé d'en préparer des dérivés définis.

L'action du gaz chlorhydrique sec en présence d'alcool méthylique absolu doit donner naissance à un chlorhydrate d'imino éther :



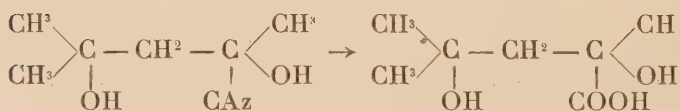
ce chlorhydrate décomposé par l'eau aurait fourni l'éther sel.



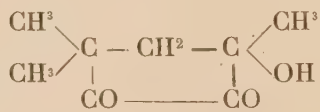
Il résulte des expériences qui vont suivre que le corps obtenu n'est pas l'éther sel cherché.

Ce n'est pas non plus l'acide correspondant, mais la lactone.

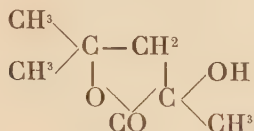
Il est facile d'expliquer sa formation :



Cet acide alcool 1,4 ne peut pas exister à l'état libre et par déshydratation on obtient la lactone :



Diméthyl 2. 4. oxy 2. pentanolide 1, 4



Préparation. — Une molécule du nitrile précédent, soit 143 grammes, est additionnée de 32 grammes d'alcool méthylique absolu (1 mol.).

La solution est refroidie par un bon mélange réfrigérant. On y fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec. La quantité d'acide doit être pesée de manière à ne fixer qu'une molécule + $\frac{1}{10}$.

A ce moment, le contenu du ballon se prend en une masse cristalline. On l'abandonne à lui-même pendant vingt-quatre heures, puis on décompose ce magma par l'eau glacée. On sature la solution de carbonate de soude et on épuise quatre ou cinq fois à l'éther. La lactone est en effet très soluble dans l'eau. Après avoir chassé l'éther au bain-marie, on distille la lactone dans le vide.

Elle bout à 125 degrés sous 15 millimètres et cristallise aussitôt dans le ballon.

Elle est très soluble dans la ligroïne, l'alcool, l'éther, le benzène et le chloroforme.

Recristallisée dans un de ces solvants, elle fond à 69 degrés.

Le rendement de cette préparation est de 80 à 85 o/o

du rendement théorique calculé à partir de l'alcool diacétonique. Cette lactone est susceptible de fournir de très beaux échantillons de cristaux.

Elle se présente sous forme de magnifiques losanges.

Les analyses faites sur ce corps ont donné les résultats suivants :

	I		II
Poids de substance.....	0,204		0,212
Poids de Co^2	0,4355		0,453
Poids de H^2O	0,1535		0,1605
Soit	Trouvé		Calculé pour $\text{C}^7\text{H}_{12}\text{O}_3$
C o/o.....	58,20	58,29	58,34
H o/o.....	8,36	8,37	8,33

Kohn (1) en traitant l'alcool diacétonique par l'iodure de méthylmagnésium, obtint un diol symétrique.

En déshydratant celui-ci, puis l'oxydant au moyen du permanganate de potassium, l'auteur signale la formation d'une lactone ; le point de fusion est de quelques degrés inférieur à celui que nous trouvons.

Nous avons préparé cette lactone par un procédé tout autre, plus simple, et donnant des rendements de 70 o/o.

*Saponification du Diméthyl-2-4-pentanediol-2-4 nitrile
au moyen de l'acide sulfurique*

Deux cents grammes de nitrile sont versés petit à petit dans 500 grammes d'acide sulfurique concentré préalablement refroidi par un mélange de glace et de sel.

1. Kohn. *Berichte*, 37, p. 4730.

On fait tomber le nitrile goutte à goutte, au moyen d'un tube à Brome dans l'acide sulfurique. Cette réaction donne lieu à un grand dégagement de chaleur ; il faut avoir soin d'éviter une élévation de température.

On laisse en contact pendant quelques jours, puis on précipite par l'eau glacée.

La solution aqueuse est agitée plusieurs fois à l'éther et le traitement est continué, ainsi qu'il a été décrit précédemment.

CHAPITRE III

SUR UNE RÉACTION SECONDAIRE OBSERVÉE AU COURS DE LA PREMIÈRE PRÉPARATION DE LA LACTONE

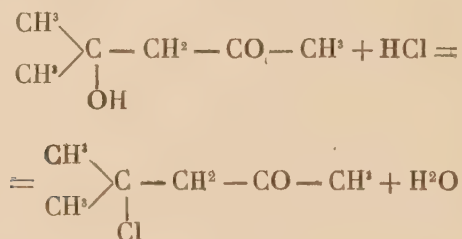
Revenons à la première préparation de la Diméthyl-2-4 oxy-2-pentanolide-1-4, obtenue par action de l'acide chlorhydrique gazeux sur le nitrile. Nous avons vu qu'il est très important de refroidir énergiquement le récipient dans lequel s'effectue l'opération.

Si la température s'élève à plus de 20 degrés, les résultats obtenus sont très différents.

Une expérience faite dans ces conditions n'a pas donné naissance à la lactone cherchée, mais à un dérivé chloré. Ce corps distillé à la pression ordinaire se décom-

pose en oxyde de mésityle et acide chlorhydrique qui se dégage en torrents.

Nous admettons donc que le nitrile, sous l'influence de la chaleur, s'est décomposé en acide cyanhydrique et alcool diacétonique. L'acide chlorhydrique a réagi sur cet alcool tertiaire pour former le chlorure avec élimination d'eau d'après l'équation ;



Ce corps chloré est très instable. Il fume à l'air en perdant de l'acide chlorhydrique, et noircit même dans l'obscurité.

Il bout vers 53-55 degrés sous 15 millimètres en se décomposant.

Une analyse exacte de ce corps n'a donc pu être faite.

En faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans l'alcool diacétonique préalablement refroidi, nous avons obtenu en effet ce corps chloré.

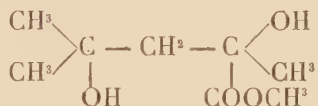
Nous l'avons également préparé par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde de mésityle.

CHAPITRE IV

SUR QUELQUES DÉRIVÉS DE LA LACTONE

Essai d'éthérification de la lactone

Dix grammes de lactone sont chauffés pendant trois ou quatre heures, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux avec 10 grammes d'alcool méthylique absolu et 5 grammes d'acide sulfurique.



Nous pensions obtenir dans ces conditions l'éther méthylique.

La solution alcoolique précipitée par l'eau salée est extraite à l'éther. Le résidu de l'évaporation de l'éther régénère la lactone inaltérée.

L'éthérification en présence d'acide chlorhydrique a également échoué.

Nous avons alors essayé de préparer le sel de sodium de l'acide alcool ; ce sel traité par l'iodure ou le sulfate de méthyle devant fournir l'éther cherché.

Dans ce but, on prépare du méthylate de sodium (1 mol.) en dissolvant 3 gr. 2 de sodium dans 20 grammes d'alcool méthylique absolu.

Après refroidissement, on verse dans ce méthylate 20 grammes de lactone dissoute dans quelques centimètres cubes d'alcool méthylique ; on chauffe pendant une demi heure puis on laisse refroidir.

On introduit par l'extrémité supérieure du réfrigérant qui surmonte le ballon, 20 grammes d'iodure de méthyle et on chauffe une heure au bain de sel pour terminer la réaction.

Après avoir chassé l'alcool, on extrait le résidu plusieurs fois à l'éther.

Distillé dans le vide le composé bout à 95 degrés sous 18 millimètres. Il est très soluble dans l'eau, soluble dans l'éther et l'alcool. Nous allons voir que ce n'est pas l'éther cherché.

Le calcul de l'éther méthylique donne comme résultats pour $(C^8H^{16}O^4)$.

C pour 100.....	54,5
H pour 100.....	9,1

L'analyse du corps obtenu est la suivante :

	I	II
Poids de substance.....	0,219	0,139
Poids de CO^2	0,486	0,308
Poids de H^2O	0,180	0,1145

ce qui donne :

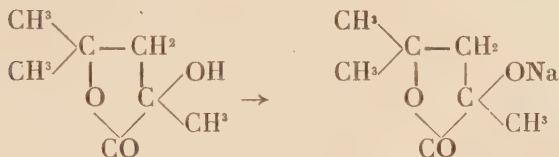
C pour 100.....	60,5	60,39
H pour 100.....	9,13	9,15

Ces chiffres correspondent exactement à la composition centésimale du corps de formule $C^8H^{14}O^3$.

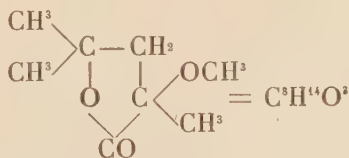
	Calculé pour $C^8H^{14}O^3$
C pour 100.....	60,7
H pour 100.....	8,9

Voici comment il convient d'expliquer ces résultats :
La lactone ne s'est pas ouverte sous l'influence de l'éthylate de soude.

Celui-ci a réagi sur la fonction alcool tertiaire en donnant le dérivé sodé :



L'iodure de méthyle a réagi sur la fonction alcool tertiaire en donnant l'éther oxyde :

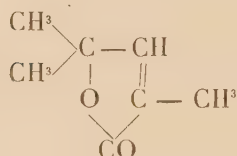


Densité à 0°

Poids du liquide remplissant le picnomètre à 0°	1,2021
Poids du même volume d'eau à 0°.....	1,0516

$$D_{0^{\circ}}^4 = 1,1431.$$

Diméthyl-2-4-pentène-2olide-1-4



On obtient ce corps par déshydratation de la diméthyl-2-4-oxy-2-pentanolide-1-4.

L'anhydride acétique, l'acide formique ne donnent pas de résultat.

Nous nous sommes adressés à l'acide sulfurique.

On dissout 30 grammes de lactone dans 80 grammes d'acide sulfurique concentré.

On chauffe ce mélange quelques heures au bain-marie. La solution sulfurique refroidie, est versée dans de l'eau froide, neutralisée par le carbonate de soude et extraite deux ou trois fois à l'éther.

Cette nouvelle lactone bout à 86 degrés sous 11 millimètres. Après cristallisation dans la ligroïne, elle fond à 56 degrés. Très soluble dans l'éther, dans l'alcool et le chloroforme, le benzène ; elle est peu soluble dans le sulfure de carbone, et insoluble dans la ligroïne.

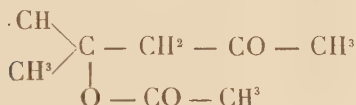
Elle se présente sous forme de prismes droits à base rectangulaire. Le rendement est de 60 à 70 o/o ; on retrouve une certaine quantité de lactone primitive non déshydratée.

L'analyse a donné comme résultats :

Poids de substance.....	0,179	
Poids de CO ₂	0,435	
Poids de H ₂ O.....	0,133	
Soit	Trouvé	Calculé pour C ⁷ H ¹⁰ O ²
C pour 100.....	66,3	66,6
H pour 100.....	8,25	7,93

Nous avons terminé cette troisième partie par l'étude du dérivé acétylé de l'alcool diacétonique.

Ether acétique de l'alcool diacétonique



Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant on fait bouillir 20 centimètres cubes d'alcool diacétonique avec son volume d'anhydride acétique et une trace de chlorure de zinc anhydre.

Le contenu du ballon est versé dans un excès d'eau froide. On laisse en contact pendant quelques heures, puis on lave la couche insoluble avec une solution diluée de carbonate de soude.

Distillé dans le vide, l'éther acétique de l'alcool diacétonique bout à 65 degrés sous 15 millimètres.

Les résultats de l'analyse sont les suivants :

Poids de substance.....	0,205
Poids de CO ²	0,453
Poids de H ² O.....	0,1685

Soit	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹⁴ O ³
C pour 100.....	60,35	60,7
H pour 100.....	9,13	8,86

Densité de l'acétyl alcool diacétonique à 0 degré.

Poids du liquide remplissant le picnomètre à 0°.... 1,131

Poids du même volume d'eau à 0°..... 1,0516

$$\text{Densité à } 0^{\circ} \text{ D } \frac{\cdot}{\cdot} = 1,0755$$

Semi-carbazone. — Cet éther acétique est liquide.

Il a été caractérisé par sa semi carbazone. Elle est préparée en mélangeant molécule à molécule le dérivé acétylé à la semi carbazide en solution acétique. On précipite par l'eau et on fait cristalliser dans un mélange d'eau et d'alcool.

Elle fond à 136 degrés ; elle est très soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau.

Dosage d'azote

Poids de substance.....	0,112
Volume d'azote.....	19 cmc 25
Température.....	19 degrés

Pression atmosphérique à 19 = 759 millimètres

Soit azote pour cent	Trouvé	Calculé
	19,6	19,6

CONCLUSIONS

Nous avons décrit les procédés de préparation qui permettent d'obtenir les trois dérivés halogénés de la pinacoline.

L'action de deux molécules de brome sur cette cétone diluée dans le chloroforme nous a fourni la dibromopinacoline.

La monobromopinacoline dans les mêmes conditions expérimentales a été de même préparée par l'action d'une seule molécule de brome.

Voulant vérifier la stabilité de certains dérivés de l'oxyde de mésityle, composé obtenu en grande quantité dans la préparation de la pinacone, nous avons étudié sur ce corps, l'action des principaux réactifs.

L'ammoniaque donne avec l'oxyde de mésityle la diacétone amine. Cette base est relativement très stable puisqu'on peut la distiller dans le vide sans décomposition.

Nous avons préparé plusieurs dérivés de la diacétone amine, parmi lesquels nous citerons :

Benzoyldiacétoneamine, sa semi carbazone ;

Benzoyldiacétoneamine oxime ;

Acide β benzoylammoisovalérianique ;

β benzoylaminonovalérianate de méthyle ;

Dibenzoyl.diamino. 2. 4. méthyl. 4. pentane.

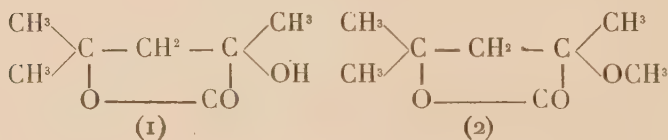
L'oxyde de mésityle additionne l'hydrogène comme il additionne l'ammoniaque.

Nous avons préparé ainsi la méthylisobutylcétone par la belle méthode découverte dernièrement par M. Pahl. Soumise à la réaction de MM. Barbier-Grignard, cette méthylisobutylcétone nous a permis d'obtenir le diméthylisobutylcarbinol avec de très bons rendements.

L'alcool diacétonique, qui diffère de l'oxyde de mésityle par un molécule d'eau en plus, se combine très facilement à l'acide cyanhydrique ; nous avons trouvé que l'addition d'une petite quantité d'une amine tertiaire, la triméthylamine, par exemple, accélère la vitesse de réaction, en agissant comme catalyseur.

Le nitrile ainsi formé, traité par l'alcool et l'acide chlorhydrique, puis décomposé par l'eau, ne donne pas, contre toute attente, un éther sel de l'acide alcool, mais une lactone. Nous avons constaté que la chaîne lactonique du composé précédent ne s'ouvre pas.

En effet, l'éthérification de la diméthyl. 2. 4. oxy. 2. pentanolide. 1. 4. n'a pu être effectuée, car l'action de l'éthylate de sodium ne permet pas l'obtention du sel alcalin correspondant à l'acide alcool.



L'oxhydrile en position 2 (schéma 1) donne un dérivé sodé ; l'iodure de méthyle réagissant sur celui-ci a fourni l'éther oxyde (schéma 2), au lieu de l'éther sel cherché.

Déshydratée, la 2, 4 diméthyl 2 oxyvalerolactone a donné une nouvelle lactone : la 2, 4 diméthylpentène 2. olide 1. 4.

L'alcool diacétonique traité par le chlorure d'acétyle a fourni l'éther acétique de l'alcool diacétonique, caractérisé par sa semi carbazone.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Mesure des Pouvoirs Rotatoires.

Vu et approuvé
Paris, le 12 avril 1910
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
PAUL APPELL

Vu, et permis d'imprimer :
Pour le Vice-Recteur :
L'Inspecteur de l'Académie
ALB. CAHEN

